

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 559 774**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 02460**

⑤1 Int Cl<sup>a</sup> : C 08 L 23/02, 9/00, 25/04; C 08 F 299/00;  
C 08 G 81/02; C 08 L 47/00; C 09 J 3/14.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 17 février 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 23 août 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *NESTE OY.* — FI.

⑦2 Inventeur(s) : Salme Koskimies, Jouko Huttunen, Krister  
Bergström et Johan Brenner.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Procédé pour améliorer les propriétés adhésives des polyoléfines.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour modifier les poly-  
oléfines de manière à améliorer leur adhérence aux polymères  
polaires et/ou aux métaux, en ajoutant à la polyoléfine à l'état  
fondu des composés améliorant l'adhérence et éventuellement  
une petite quantité de peroxyde organique pour greffer partiel-  
lement le polymère à la polyoléfine. Le composé polymère  
améliorant l'adhérence est un copolymère d'oléfine et d'anhy-  
drides contenant des doubles liaisons, un copolymère conte-  
nant des groupes polyester insaturés, ou un mélange des  
composés polymères cités. L'anhydride est l'anhydride de l'a-  
cide maléique ou un anhydride cyclique dérivé de celui-ci par la  
réaction d'addition Diels-Alder. Le polymère contenant une  
partie polystyrène a été préparé en condensant l'acide phta-  
lique, l'acide fumarique, l'acide maléique et/ou leur anhydride  
avec l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol  
et/ou le dipropylène glycol.

FR 2 559 774 - A1

PROCEDE POUR AMELIORER LES PROPRIETES ADHESIVES  
DES POLYOLEFINES

La présente invention concerne un procédé pour modifier les polyoléfines de manière à améliorer leur adhérence aux polymères polaires et/ou aux métaux, en ajoutant à la polyoléfine à l'état fondu des composés polymères améliorant l'adhérence et, éventuellement, une petite quantité de peroxyde organique pour greffer le polymère partiellement à la polyoléfine.

Il est bien connu qu'il est difficile d'associer les polyoléfines à d'autres polymères et aux métaux. L'utilisation de nombreuses charges implique habituellement également la modification soit des polyoléfines soit de la charge. Pour les charges modifiantes, on applique habituellement des procédés dans lesquels les caractéristiques de surface de la charge sont modifiées en les traitant avec des réactifs qui soit réagissent avec la polyoléfine soit par ailleurs améliorent la miscibilité de la charge avec les polyoléfines. On peut, en outre, modifier les polyoléfines, par exemple en leur greffant des anhydrides d'acides carboxyliques ou des esters contenant des doubles liaisons. La modification peut être réalisée dans des solutions diluées ou par une réaction à l'état fondu. Le premier de ces procédés est habituellement onéreux du fait que les pertes à la fois de solvant et de monomère sont élevées. L'inconvénient du dernier procédé est souvent une baisse de l'indice de fluidité à l'état fondu au point que l'aptitude du produit à la transformation est mauvaise.

Il est connu, cependant, que le greffage d'une variété de composés vinyliques polaires et/ou chimiquement réactifs aux polyoléfines améliore leur miscibilité aux charges courantes telles que le talc, la craie, le verre, l'oxyde de titane et les équivalents. Similairement,

l'adhérence aux polymères polaires tels que nylon, alcool polyvinylique ou polyuréthane, et au bois, papier et métaux, s'améliore également.

5 Dans le cas où la polyoléfine modifiée par greffage est utilisée comme matériau d'emballage pour les aliments, sur les surfaces internes des tuyaux d'eau potable, etc., on doit faire attention aux résidus de monomère. Ceci est dû au fait que la plupart des monomères connus de façon courante sont dangereux pour la santé  
10 déjà à très faibles concentrations. Cette particularité limite l'utilisation de quelques polyoléfines modifiées disponibles dès à présent dans le commerce, bien que récemment on a porté une plus grande attention à l'efficacité des techniques de greffage.

15 L'invention concerne un procédé pour améliorer les caractéristiques adhésives des polyoléfines en ajoutant des substances améliorant les propriétés adhésives qui ne soient pas nuisibles à la santé. Dans le procédé de l'invention, l'agent améliorant l'adhérence est soit un  
20 copolymère soit un polymère contenant des groupes polyester insaturés d'oléfines et des anhydrides contenant des doubles liaisons ou un mélange desdits composés polymères.

25 On évite dans le procédé de l'invention les nuisances introduites par les résidus de monomère du fait que les agents modifiants utilisés sont des substances à poids moléculaire élevé ou du type polymère. Le procédé de l'invention est extrêmement simple du fait que les substances améliorant l'adhérence sont simplement ajoutées  
30 à la polyoléfine à l'état fondu. Pour cette raison, les agents modifiants ajoutés de cette façon n'ont pas d'effet nuisibles sur les propriétés de résistance à la traction ou sur les valeurs de l'indice de fluidité à l'état fondu des produits.

35 L'adhérence peut être encore améliorée au moyen

d'un greffage partiel, selon lequel on entend l'addition d'une petite quantité de peroxyde en même temps que les substances améliorant l'adhérence. Dans le greffage partiel, on utilise de petites quantités de peroxyde pour qu'elles n'aient pas d'effets nuisibles sur les produits finaux.

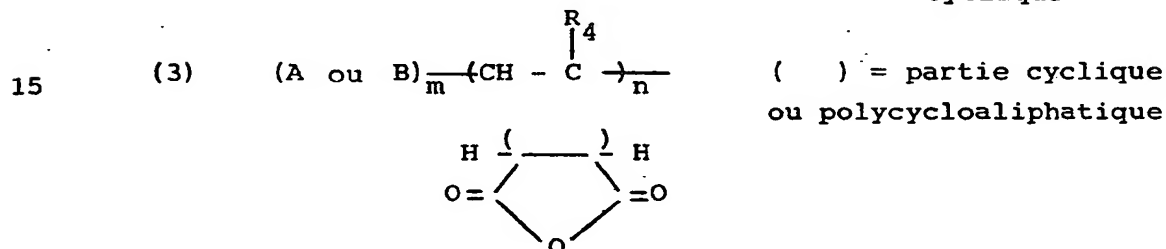
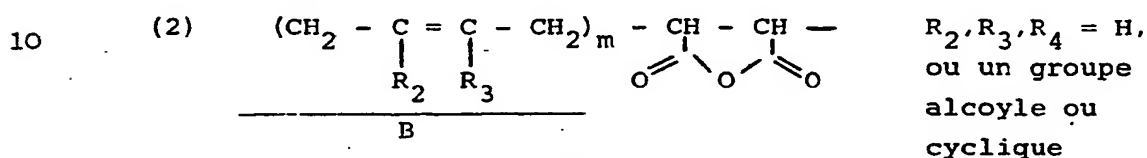
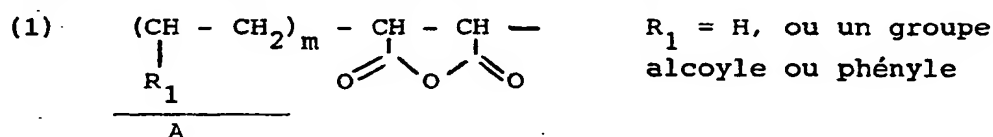
L'invention concerne particulièrement les procédés dans lesquels l'agent modifiant est ajouté aux polyoléfines en chauffant les substances initiales au delà du point de fusion de la polyoléfine qui est utilisée et en effectuant le mélange soit dans un mélangeur Brabender, dans un mélangeur Banbury, une extrudeuse, un mélangeur à deux cylindres ou un malaxeur Buss.

On entend par polyoléfines des polymères ou copolymères de l'éthylène, du propylène, du butylène ou d'autres hydrocarbures insaturés aliphatiques. Il est particulièrement recommandable d'utiliser des homopolymères préparés soit par le procédé haute pression, soit par le procédé basse pression (polyéthylène linéaire, ramifié, haute ou basse pression) et des copolymères dans lesquels la contribution de l'éthylène est supérieure à 40 %. Parmi d'autres polyoléfines les suivantes sont recommandables : polypropylène, poly-<sup>1</sup>X-butylène et poly-<sup>1</sup>X-hexylène et poly-4-méthyl-1-pentène. Il est également recommandable occasionnellement d'utiliser des mélanges préparés en mélangeant ensemble deux ou plusieurs des homopolymères, copolymères ou terpolymères des oléfines citées.

Un premier groupe d'agents améliorant l'adhérence utilisés dans le procédé de l'invention comprend les agents modifiants du type polymère qui ont été préparés en copolymérisant diverses oléfines avec des anhydrides contenant des doubles liaisons.

Les oléfines à recommander sont l'éthylène, d'autres oléfines aliphatiques, des diènes et le styrène. En

ce qui concerne les anhydrides on peut utiliser l'anhydride de l'acide maléique et les anhydrides cycliques qui en dérivent par la réaction d'addition Diels-Alder. La structure de ces polymères peut être représentée généralement à l'aide des formules (1) à (3).



Dans le procédé de l'invention, un second groupe d'agents adhésifs comprend des agents modifiants contenant un groupe polyester insaturé et qui ont été préparés préférentiellement en condensant l'acide phtalique, l'acide fumarique, l'acide maléique et/ou leur anhydride avec l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol et/ou le dipropylène glycol.

Un troisième groupe d'agents améliorant l'adhérence à utiliser dans le procédé de l'invention comprend les mélanges des types d'agents adhésifs sus-mentionnés.

Lorsqu'on ajoute un copolymère oléfine/anhydride de l'acide maléique aussi bien qu'un agent adhésif du type polyester, on obtient une amélioration supplémentaire remarquable de l'adhésivité, en particulier à l'aluminium et à l'acier, en comparaison de l'effet de chaque type d'agent adhésif à lui seul.

Il doit être recommandé de réaliser la modification à une température supérieure à 130°C, de préférence à 150-300°C. La durée du mélange est de 2-30 minutes, de préférence 5-15 minutes.

5 Il doit être recommandé que la part de l'agent modificateur par rapport à la quantité de polyoléfine soit de 0,1-15 % en poids, de préférence 0,5-10 % en poids. Dans le cas où la modification est réalisée de manière à ce que le greffage partiel se produise aussi pendant 10 l'étape de mélange, la quantité de peroxyde recommandée est de 0,01-1 %, de préférence 0,02-0,2 % en poids.

Si la modification est effectuée en utilisant de grandes quantités d'agent modifiant, le produit doit être dilué en le mélangeant avec une polyoléfine non modifiée. 15 Pour les additifs, on peut utiliser à la fois dans l'étape de modification et de dilution par exemple le copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) ou les copolymères blocs styrène-butadiène (SBS).

La polyoléfine modifiée de l'invention peut être 20 utilisée de nombreuses manières différentes dans des applications dans lesquelles est impliquée l'adhérence de la polyoléfine à des matériaux contenant des groupes polaires tels que polyamide, alcool polyvinylique, EVAL (copolymère éthylène/alcool vinylique), polyuréthanes, 25 bois, papier et métaux, et en facilitant la combinaison de diverses charges telles que le talc, la craie, le verre, le mica, etc. avec les polyoléfines.

Parmi les applications pratiques dans la combinaison de diverses matières plastiques ou métaux on peut 30 citer par exemple le revêtement de tubes ou flacons métalliques ou de nylon avec des polyoléfines modifiées. On peut citer de plus l'utilisation des polyoléfines selon l'invention comme pellicule qui adhère au nylon et/ou à l'aluminium et à d'autres surfaces polaires, et à la 35 polyoléfine elle-même. On peut également envisager des

films composites, tels que la combinaison du polyéthylène non modifié avec le nylon. Il est par conséquent entendu que la polyoléfine de l'invention peut être appliquée telle que ou comme revêtement sur d'autres films ou tubes ou interposée entre eux, suivant le cas envisagé.

Le procédé dévoilé dans cette invention est décrit plus précisément dans les exemples qui vont suivre.

#### Exemple I

On a modifié le polyéthylène de basse densité (densité 0,92 g/cm<sup>3</sup>, indice de fluidité à l'état fondu 4,5 g/10 min.) en lui ajoutant, dans un mélangeur à deux cylindres, divers copolymères styrène/anhydride de l'acide maléique (SMA). La température du mélange était de 150-190°C et la durée du mélange, 10-15 min. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Mélange	Agent modifiant	% en poids	Adhérence (N/cm)		MI
			Polyamide-6	Aluminium	
1	-	-	-	-	4,5
2	SMA 1	0,5	3,8	-	
3	SMA 1	2,0	4,7	-	
4	SMA 1	5,0	4,1	-	
5	SMA 2	0,5	3,3	-	
6	SMA 2	1,0	4,4	-	3,2
7	SMA 2	2,0	4,2	-	
8	SMA 3	0,5	3,0	-	4,0
9	SMA 4	1,0	2,0	-	

MI = indice de fluidité à l'état fondu en g/10 min., ASTM D 1238, adhérence : ASTM D 903-49 et ASTM D 1876-72, température de pressage 200°C, pression 40 kp/cm, durée de préchauffage/durée de chauffage 3 min./3 min., SMA 1 = DYLARK 240 (PM élevé), SMA 2 = DYLARK 250 (PM élevé), SMA 3,4 PM = 1500-3000 (Arco Polymers Inc.).

Exemple II

On a modifié le polyéthylène basse densité ( $0,92 \text{ g/cm}^3$ ), indice de fluidité à l'état fondu  $4,5 \text{ g/10 min.}$  en lui ajoutant, dans un mélangeur à deux cylindres, 1-2 % en poids de différents copolymères éthylène/anhydride de l'acide maléique (EMA). La température de mélange était  $180-190^\circ\text{C}$  et la durée de mélange, 10-15 min. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Mélange	Agent modifiant	% en poids	Adhérence (N/cm) polyamide-6	Aluminium
10	EMA 1	1,0	1,5	1,1
11	EMA 1	2,0	2,2	
12	EMA 2	2,0	3,3	
13	EMA 3	2,0	2,4	1,5

EMA 1, PM = 25.000

EMA 2, copolymère réticulé

EMA 3, PM = 100.000

Exemple III

On a modifié le polyéthylène basse densité  $0,92 \text{ g/cm}^3$ , indice de fluidité à l'état fondu  $4,5 \text{ g/10 min.}$  en lui ajoutant, dans un mélangeur à deux cylindres 0,5-5 % en poids de polyester insaturé A ou B, soit seul soit avec le copolymère styrène/anhydride de l'acide maléique ou avec le polymère éthylène/anhydride de l'acide maléique. La température de mélange a varié dans l'intervalle de  $150$  à  $190^\circ\text{C}$  et la durée du mélange dans la gamme de 10-15 min.

On a préparé le polyester A en condensant l'acide phtalique et l'acide maléique avec l'éthylène glycol et le diéthylène glycol. On a préparé le polyester B en condensant les acides carboxyliques cités avec le propylène glycol et le dipropylène glycol. Le tableau 3 ci-



dessous indique les compositions et les caractéristiques des mélanges.

TABLEAU 3

5	Mélange	Polyester type ; % en poids		Additif	% en poids	Adhérence (N/cm)		Indice de fluidité à l'état fondu
						Polyamide-6	Alumi- nium	
10	14	A	1,0	-		2,0	8,1	2,2
	15	A	1,0	EMA 3	0,5	2,6	10,3	
	16	A	2,0	EMA 3	1,0	3,1	13,0	
	17	B	2,0	EMA 3	1,0	2,3	16,0	
	18	A	3,0	EMA 1	1,0	2,9	MK	
15	19	A	5,0	EMA 3	2,0	3,0	MK	0,88
	20	A	1,0	SMA 2	1,0	3,1	MK	
	21	A	2,0	SMA 3	0,5	2,7	10,3 (MK)	

MK = liaison non séparable

(entre parenthèses : adhérence à l'acier)

#### Exemple IV

On a modifié le polyéthylène basse densité (0,92 g/cm<sup>3</sup>) avec un indice de fluidité à l'état fondu de 4,0 g/10 min. en lui ajoutant dans un Plasticord Brabender, 0,5-10 % en poids de copolymère diène/anhydride de l'acide maléique (DIENE-MHA) et 0,05-0,2 % en poids de peroxyde organique, et (mélanges 27 et 28) 5-20 % de copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) ou de copolymère bloc styrène/butadiène (SBS). La température de mélange était 130-300°C et la durée de mélange, 5-10 min. Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Mélange	Agent modifiant type, % en poids	Quantité de peroxyde % en poids	Type d'additifs, % en poids	Adhérence (N/cm)		Indice de fluidité à l'état fondu
				poly- amide-6	aluminium	
22	DIENE-MHA 0,5	0,05	-	2,0	4,3	
23	" 1,0	0,1	-	3,3	-	1,69
24	" 5,0	0,1	-	4,4	-	0,90
25	" 5,0	0,05	-	5,1	11,5	2,25
26	" 10,0	0,1	-	3,4	-	
27	" 5,0	0,05	EVA 20	1,9	-	2,61
28	" 5,0	0,05	SBS 5	1,8	-	2,64

L'oléfine dans le copolymère DIENE-MHA est un mélange de diènes aliphatiques et cycliques conjugués.  
EVA, teneur en acétate de vinyle 20 % en poids  
SBS, teneur en styrène 30 % en poids.

#### Exemple V

On a modifié le polyéthylène basse densité ( $0,92 \text{ g/cm}^3$ ) en lui ajoutant dans un mélangeur Plasticord Brabender, 1-2 % en poids de polyester insaturé et 0,05-2 % en poids de peroxyde organique, et au mélange une petite quantité de copolymère styrène/anhydride de l'acide maléique (SMA 3). La température de mélange était  $130-300^\circ\text{C}$  et la durée du mélange, 5-10 min.  
Les résultats sont indiqués dans le tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

Mélange	Agent modifiant type % en poids		Quantité de peroxyde % en poids	Additif type, % en poids	Adhérence (N/cm)		Indice de flui- dité à l'état fondu
					Poly- amide-6	Alumi- nium	
30	A	1,0	0,1	-	1,1	13,5	2,03 0,48 0,49
31	A	2,0	0,1	-	5,0	12,3	
32	A	2,0	0,2	-	4,4	16,0	
33	A	2,0	0,1	SMA 3 0,5	2,0	8,8 (MK)	
34	A	2,0	0,1	EVA 10	1,0	6,6	

A est le même que dans l'exemple III

EVA est le même que dans l'exemple IV

MK = liaison non séparable

(entre parenthèses : adhérence à l'acier)

#### Exemple VI

On a préparé des mélanges équivalents aux mélanges 8 et 14 dans un dispositif du type Cokneader, et on a fait des films de 0,04 mm d'épaisseur, en utilisant un Plasticord Brabender PLE 651 et son équipement auxiliaire. Les caractéristiques des films étaient comme indiqué dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Caractéristique	Mélanges		PEbd
	8	14	
Trouble (%)	11,8	8,2	8,7
5 Eclat (%) (45°-60°)	5,5/9,5	4,7/8,2	3,3/5,8
Résistance à la traction (MPa, MD/CD)	17,3/13,5	17,0/11,8	17,9/10,3
Limite de rendement (MPa, MD/CD)	12,5/10,0	13,6/10,5	13,9/10,8
10 Allongement final (MD/CD)	350/450	291/322	299/224

Turpidité ASTM D 1003

Eclat ASTM D 523

15 Caractéristique de résistance à la traction ASTM D 882-75b

MD = sens machine du film

CD = sens travers machine du film

PEbd, densité 0,92 g/cm<sup>3</sup>, indice de fluidité à l'état fondu 4,5 g/10 min.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour modifier les polyoléfines de façon à améliorer leur adhérence aux polymères polaires et/ou aux métaux, en ajoutant à la polyoléfine à l'état fondu des composés polymères améliorant l'adhérence et éventuellement une petite quantité de peroxyde organique pour greffer partiellement le polymère à la polyoléfine, caractérisé en ce que le composé polymère améliorant l'adhérence est un copolymère d'oléfines et d'anhydrides contenant des doubles liaisons, un polymère contenant des groupes polyester insaturés ou un mélange desdits composés polymères.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oléfine est l'éthylène, une autre oléfine aliphatique, un diène ou le styrène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'anhydride est l'anhydride de l'acide maléique ou un anhydride cyclique dérivé de celui-ci par la réaction d'addition Diels-Alder.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-3, caractérisé en ce que ladite oléfine est un homopolymère ou un copolymère de l'éthylène, du propylène, du butylène ou d'autres hydrocarbures insaturés aliphatiques.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère contenant une partie polyester a été préparé en condensant l'acide phtalique, l'acide fumarique, l'acide maléique et/ou leur anhydride avec l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol et/ou le dipropylène glycol.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du polymère modifiant est 0,1-15 % en poids par rapport à la quantité de polyoléfine.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé

en ce que la quantité de peroxyde organique est 0,01-1 % en poids rapportée à la quantité de polyoléfine.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-7, caractérisé en ce que l'additif est utilisé.

- 5 à raison de 5-18 % en poids du copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en acétate de vinyle de 5-50 % en poids, ou 5-20 % en poids du copolymère bloc styrène/butadiène.